

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008836028

WPI Acc No: 1991-340045/199146

XRAM Acc No: C91-146846

XRPX Acc No: N91-260492

Efficient photovoltaic cell for solar energy conversion - having titanium dioxide layer coated with photosensitive dye in contact with redox electrolyte system

Patent Assignee: GRAETZEL M (GRAE-I); ECOLE POYTECHNIQUE FED LAUSANNE (ECOL-N); ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE LAUSANNE (ECOL-N)

Inventor: GRAETZEL M; NAZEERUDDIN M K; OREGAN B; NAZEERUDDIN M; O'REGAN B; NAZEERUDDI M

Number of Countries: 018 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9116719	A	19911031			199146	B
AU 9177483	A	19911111			199207	
EP 525070	A1	19930203	EP 91908382	A	19910417	199305
			WO 91EP734	A	19910417	
JP 5504023	W	19930624	JP 91507923	A	19910417	199330
			WO 91EP734	A	19910417	
AU 650878	B	19940707	AU 9177483	A	19910417	199431
US 5350644	A	19940927	WO 91EP734	A	19910417	199438
			US 92941073	A	19921015	
WO 9116719	A3	19920123	WO 91EP734	A	19910417	199510
EP 525070	B1	19951220	EP 91908382	A	19910417	199604
			WO 91EP734	A	19910417	
DE 69115688	E	19960201	DE 615688	A	19910417	199610
			EP 91908382	A	19910417	
			WO 91EP734	A	19910417	
JP 96015097	B2	19960214	JP 91507923	A	19910417	199611
			WO 91EP734	A	19910417	
ES 2080313	T3	19960201	EP 91908382	A	19910417	199612

Priority Applications (No Type Date): GB 9024831 A 19901115; GB 908512 A 19900417

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9116719 A

Designated States (National): AU JP KR US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

EP 525070 A1 E 37 H01G-009/20 Based on patent WO 9116719

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

JP 5504023 W 16 H01M-014/00 Based on patent WO 9116719

AU 650878 B H01L-031/032 Previous Publ. patent AU 9177483

Based on patent WO 9116719

US 5350644 A 11 H01M-006/36 Based on patent WO 9116719

EP 525070 B1 E 18 H01G-009/20 Based on patent WO 9116719

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE 69115688 E H01G-009/20 Based on patent EP 525070

Based on patent WO 9116719

JP 96015097 B2 12 H01M-014/00 Based on patent JP 5504023

Based on patent WO 9116719

ES 2080313 T3 H01G-009/20 Based on patent EP 525070

Abstract (Basic): WO 9116719 A

A photovoltaic cell comprises a light-transmitting electrically conductive layer deposited on a glass plate or a transparent polymer sheet to which one or more pref. porous high surface-area Ti dioxide (TiO_2) layers have been applied. The last TiO_2 layer (and opt. also the second from last and third from last layers) is doped with a metal ion from a divalent or trivalent metal.

USE/ADVANTAGE - Provides efficient solar energy cell, having higher efficiency than Si-based solar cell, and is able to convert diffuse light more efficiently. Can be irradiated from either side or both sides. Invented cell operates as a majority carrier device so that cell voltage depends less strongly on intensity of impinging light.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): EP 525070 B

A solar-light-responsive photovoltaic cell comprising a first electrode (4, 5, 6, 7) including (i) a light transmitting electrically conductive layer (6) deposited on a glass plate (7) or a transparent polymer sheet; (ii) at least one porous high surface area titanium dioxide layer (5) applied to said light transmitting electrically conductive layer (6); (iii) a dopant applied to at least the outermost titanium dioxide layer, said dopant being selected from a divalent metal ion, trivalent metal ion and boron; and (iv) a photosensitiser (4) applied to the dopant-containing TiO_2 layer (5), said photosensitiser being attached to the TiO_2 layer by means of interlocking groups, said interlocking groups being selected from carboxylate groups, cyano groups, phosphate groups and chelating groups with pi-conducting character selected from oximes, dioximes, hydroxy quinolines, salicylates and alpha-keto-enolates.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): US 5350644 A

Solar-light-responsive photovoltaic cell comprises a first electrode comprising (i) a light transmitting electrically conductive layer deposited on a glass plate or transparent polymer sheet; (ii) at least one porous, high surface area TiO_2 layer applied to (i); (iii) a dopant selected from divalent or trivalent metal ions and B, applied to the outermost TiO_2 layer and opt. to the 2nd and 3rd outermost layers; and (iv) a photosensitiser (0) applied to the dopant-contg. TiO_2 layer, attached to the layer by interlocking gps. selected from carboxylate, CN, phosphate gps., and chelating gps. with conducting character selected from (di)oximes, hydroxy quinolines, salicylates and alpha-keto-enolates. The cell further comprises a second electrode and a means for permitting the output of an electrical current generated by the cell.

The photosensitiser is selected from e.g. $(MCla)(Lg)(X)$, where M = Ru, Os or Fe; La = e.g. opt. substd. 2,2'-bipyridyl by 1 or 2 CO₂H gps.; opt. substd. 2,2'-biquinoline by 1 or 2 carboxy gps.; Lg = e.g. terpyridyl, opt. substd. phenyl by CO₂H and dicarboxypyridine; and X = halo, H₂O, CN, prim. and sec. alkylamine, and/or pyridine.

ADVANTAGE - The photosensitising dyes can be coated on TiO_2 films rendering such devices effective in the conversion of visible light to electrical energy.

Dwg.0/1

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-504023

⑩Int. CL*

H 01 M 14/00
G 03 F 7/029
H 01 G 9/20

識別記号

P

庁内整理番号

8222-4K
9019-2H
7924-5E審査請求有
予備審査請求有

部門(区分) 7 (1)

⑩公表 平成5年(1993)6月24日

(全 16 頁)

⑩発明の名称 光電池

⑪特 願 平3-507923
⑩⑪出 願 平3(1991)4月17日

⑩翻訳文提出日 平4(1992)10月16日

⑩国際出願 PCT/EP91/00734

⑩国際公開番号 WO91/16719

⑩国際公開日 平3(1991)10月31日

優先権主張 ⑩1990年4月17日 ⑩イギリス(GB) ⑩9008512.7

⑩発明者 グレツエル, ミヒヤエル

スイス国、ツエー・ハー-1015・サン・シユルビス、シュマン・ド
ユ・マルキザ・7・アー

⑩出願人 グレツエル, ミヒヤエル

スイス国、ツエー・ハー-1015・サン・シユルビス、シュマン・ド
ユ・マルキザ・7・アー

⑩代理人 弁理士 川口 義雄 外3名

⑩指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特
許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L
(広域特許), S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 1つ以上のおましくは多孔質で高表面積の二酸化チタン層が付与されたガラスアレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層であって、少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層も)が、二価または三価金属から選択された金属イオンでドーピングされている導電層を含む光電池。

2. 1) 少なくとも一方が透明であり且つ60%以上の可視光透過率を有する2つの電極であって、アレートがこれら電極間の中空部を規定するように配置されており、前記中空部内には電解液が位置しており、前記一方の透明な電極が更に電解液被覆二酸化チタン層を有している電極と、
iii) 該電池によって生成された電流の逆行を可能とする手段

とを備えている光電池であって、前記膜の電解液接触表面が、二価及び三価金属及びホウ素から選択される少なくとも1種のイオンでドーピングされているという改良がなされている光電池。

3. 光増感染料が、ドープされたTIO₂層に塗布されて

いる請求項1または2に記載の光電池。

4. 遷移金属錯体光増感剤で被覆した、厚さ0.1~50ミクロンを有する二酸化チタン層を堆積した第1の導電性アレートと、

TIO₂被覆は含まず且つ薄い電解液層によって前記第1のアレートから分離されている第2の伝導性アレートとを含む光電池であって、少なくとも一方のアレートの可視光透過率が60%以上である光電池。

5. 対電極(前記第2のアレート)が薄い電極触媒層で被覆されている請求項4に記載の光電池。

6. 光増感剤が二酸化チタンの表面に塗布されている請求項1から5のいずれか一項に記載の光電池。

7. 前記電解液がレドックス系(電荷移動リレー)を含む請求項4から6のいずれか一項に記載の光電池。

8. 実質的に図面を参照して説明された光電池。

9. ガラス支持体上の透明なTIO₂層からなる電極。

10. 配位子が二座、三座または全座のポリビリジル化合物である、未置換のまたは置換されている遷移金属錯体からなる光増感染料であって、例えば化合物:

[M(L⁺)(L⁺)_n(μ-(NC)M(CN)(L⁺)(L⁺))_m]

(1)

特表平5-504023 (2)

$[M(L^*)(L^*)(\mu-(NC)M(L^*)(L^*)\mu-(CN)M(CN)(L^*)(L^*))]$	(2)
$[M(L^*)(L^*)(\mu-(NC)M(L^*)(L^*)\mu-(CN))_2M(L^*)(L^*)]$	(3)
$[(L^*)(L^*)(X)M \mu-(NC)M(CN)(L^*)(L^*)]$	(4)
$[M(L^*)(L^*)(X)]$	(5)
$[M(L^*)(L^*)(L^*)]$	(6)
$[M(L^*)(L^*)(\mu-(NC)M(L^*)(L^*))]$	(7)
$[M(L^*)(L^*)(\mu-(NC)M(L^*)(L^*)\mu-(CN)M(L^*)(L^*))]$	(8)
$[M(L^*)(L^*)\mu-(NC)M(L^*)(L^*)]$	(9)
$[M(L^*)(L^*)(X)]$	(10)

(式中、各Mは独立に、ルテニウム、オスミウムまたは鉄から選択され、 $\mu-(CN)$ または $\mu-(NC)$ は、シアノ基が2つの金属原子を架橋していることを示しており。

し^{*}、L^{*}、L^{*}及びし^{*}の各々は独立に、未置換のまたは1つもしくは2つのCOOH基で置換された2,2'-ビピリジル；C₁₋₁₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ及びジフェニルから選択される1つまたは2つの基で置換された2,2'-ビピリジル；未置換のまたは1つもしくは2つのカルボキシ基で置換された2,2'-ビキノリン；未置換の、或いは、1つもしくは2つのカルボキシ基及び/または1つもしくは2つのヒドロキシ基及び/または1つもしくは2つ

のジオキシム基で置換されたフェナントロリン；パソフェナントロリンジスルホン酸；ジアザヒドロキシカルボキシトリフェニレン；カルボキシビリジン；フェニルビリジン；2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン；(ビリジルアゾ)レゾルシノール；ビス(2-ビリジル)C₁₋₁₀アルカン；テトラC₁₋₁₀アルキルエチレンジアミン；及びジ-C₁₋₁₀アルキルグリオキシムから選択され。

し^{*}は、(未置換の、または未置換もしくはCOOHで置換されたフェニル基で置換された)テルビリジル及びジカルボキシ-ビリジン(好ましくは2,6-ジカルボキシビリジン)から選択され。

各Xは独立に、ハロ、H₂O、CN、アミン(第一級または第二級アルキルアミン)及び/またはビリジンである]である光増感染料。

明細書 光電池

本発明は新規の遷移金属染料及びそれらの光電池における使用に係わる。かかる染料は、二酸化チタン膜を被覆して可視光から電気エネルギーへの変換においてデバイスを有効にすることができる。

二酸化チタン膜(層)は半導体特性が良く知られており、この特性によって光電池に有用となっている。しかしながら二酸化チタンは大きなバンドギャップを有しており、従ってスペクトルの可視領域の光を吸収しない。太陽光利用においては、太陽が光を発する波長域、即ち300~2000nmの光を集めることで二酸化チタン膜を被覆することが重要である。熱力学的考察からは、820nm以下の波長を有する全ての放射光子が光増感剤によって吸収されるときに、最も効率的に太陽エネルギーから電気への変換が行われることが判っている。従って太陽光変換に最適な染料は800nm近傍に吸収開始域(absorption onset)を有し、吸収スペクトルは、可視領域全体をカバーするようなものであるべきである。

効率的な太陽光エネルギー変換のための第2の必要条件は、光を吸収し從ってエネルギーが豊富な状態を得た

後の染料が、電子を二酸化チタン膜の伝導帯中に実用的な単位の量子効率で放出し得ることである。このためには、染料が二酸化チタンの表面に適当な結合基(interlocking group)を介して結合することが必要である。結合基の機能は、染料の発色基と半導体の伝導帯との間に電気的結合を提供することである。このタイプの電気的結合は、励起状態の染料と伝導帯との間の電子の移動を容易にするために必要とされる。適当な結合基としては、カルボキシレート基、シアノ基、ホスフェート基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びαケトエノレートのような伝導性を有するキレート化基を挙げることができる。光電池が作動されているときには、染料によって光注入された電子は外部回路中に電流を生成する。

本発明によれば、

1-1以上的好ましくは多孔質で高表面積の二酸化チタン層が付与されたガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層であって、少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層も)が、二価または三価金属から選択された金属イオンでドーピングされている導電層

を含む光電池が提供される。

更に本発明によれば、

i) 少なくとも一方が透明であり且つ60%以上の可視光透過率を有する2つの電極であって、プレートがこれら電極間に中空部(receptacle)を規定するように配置されており、中空部内には電解液が位置しており、前記一方の透明な電極が更に電解液被覆二酸化チタン膜を有している電極と、

ii) 該電池によって生成された電流の通行を可能とする手段

とを備えている光電池であって、前記膜の電解液接触表面が、二価及び三価金属及びホウ素から選択される少なくとも1種のイオンでドーピングされているという改良がなされている光電池が提供される。

本発明の目的において、ドーバントは二酸化チタンの表面、即ち二酸化チタン／電解液の界面またはその極めて近傍に閉じ込められることが不可欠である。これを行なう好ましい方法は、一連の二酸化チタン層を次々と上に重ねて与え、最後の3つの層までがドーバントを含むようすることである。最後の4つの層がドーバントを含むのも好ま

しいが、最後の層のみがドーバントを含むのはより好ましい。

光増感用染料は、ドーピングしたTIO₂層に塗布するのが好ましい。このような光増感剤は、ルテニウム、オスミウムもしくは鉄錯体、または1つの超分子錯体中の2つもしくは3つの遷移金属の組合せであるのが好ましい。

好ましくは本発明の光電池は、

遷移金属錯体光増感剤で被覆された、好ましくは厚さ0.1～50ミクロンを有する二酸化チタン膜が堆積された導電性の第1プレートと、

TIO₂コーティングをもたず且つ薄い電解液層によつて第1プレートから分離されている伝導性の第2プレートとを含み、少なくとも一方のプレートの可視光(好ましくは太陽光)透過率が60%以上である。

第2プレート(“対極”としても公知である)は薄い電極触媒層(好ましくは厚さ10ミクロン以下)で被覆することもできる。電極触媒の役割は、対極から電解液への電子の移動を容易にすることである。対極になし得る別の変更は、最初に電解液及び第1プレートを通過してその上に到達した光を反射することである。

ドマセはジクロロエタンを挙げることができる。混和性であるならば、上記溶剤の任意の混合物を使用することもできる。

二酸化チタン膜は1より大きい粗度を有するのが好ましい。但し粗度とは、真の表面積対見掛けの表面積の比と定義される。粗度は1.0～1.000であるのがより好ましく、5.0～20.0であるのが最も好ましい。二酸化チタン膜は、2つの方法の一方を使用して伝導層の表面上に精製するのが好ましい。1つは、“Stalder and Augustynski, J. Electrochem. Soc. 1979, 126: 2007”及び実施例35に記載の“ソルーゲル法”であり、もう1つは、実施例35及び37に記載の“コロイド法”である。

本発明の電池の透明プレートに使用するガラスまたはポリマープレートは、プレートが好ましくは60～99%，より好ましくは85～95%の可視光透過率を有するよう光透過導電層がその上に堆積された任意の透明ガラスまたはポリマーである。透明導電層は、1.0Ω/cm²以下、好ましくは1～1.0Ω/cm²の表面抵抗を有するのが好ましい。本発明の光電池に使用する透明導電層は約0.8層

光増感剤は二酸化チタンの表面に塗布するのが好ましい。光増感剤は、ルテニウム、オスミウム、鉄遷移金属錯体、またはこれらの組合せから選択されるのがより好ましい。

電解液はレドックス系(電荷移動リレー)を含むのが好ましい。好ましいこのような系としては、ヨウ素／ヨウ素溶液、臭素／臭素溶液、ヒドロキノン溶液、または未結合電子を運搬する遷移金属錯体溶液を挙げることができる。電解液中に存在する電荷移動リレーは電荷を一方の電極から他方の電極へと運搬する。電荷移動リレーは純粹な仲介物質として作用し、電池の作動の間に化学的変化を受けない。本発明の光電池における電解質は、二酸化チタンに塗布された染料が不溶性を示すような有機媒質中に溶解しているのが好ましい。これは、電池が長期安定性を有するという利点を与える。

電解液に好ましい有機溶剤としては、限定的ではないが、水、アルコール及びその混合物、炭酸プロピレン、炭酸エチレン及びメチルビロリドンのような非揮発性溶剤、非揮発性溶剤と例えばアセトニトリル、エチルアセテートまたはテトラヒドロフランのような粘性低下剤との混合物を挙げができる。別の溶剤としてはジメチルスルホキシ

特表平5-504023 (4)

子%のフッ素をドーピングした二酸化スズでできているのが好ましい。この層を、低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積する。このタイプの伝導性ガラスは、Asahi Glass Company, Ltd. 東京、日本からTCOガラスの商品名で入手することができる。透明伝導層は、ガラス基板上に堆積した、酸化スズを5%以下の量でドーピングした酸化インジウムで製造することもできる。これは、BalzersからITOガラスの商品名で入手することができる。

本発明の光電池は、既存の電池と比較して以下の利点を有する。

1. 通常の太陽電池に匹敵し得る充填係数(fill factor)を維持しつつ、通常の電池よりも高い開回路電圧を有する。但し充填係数とは、光エネルギー変換に最適な電池電圧における電気出力を開回路電圧と短絡電流の積で除算したものと定義される。高い開回路電圧は、より小さい開回路電圧を有する通常の光電池よりも低い抵抗損で電池を作動することができるので、実用化において極めて重要である。

2. 半導体が光吸収及びキャリヤ輸送の機能を同時に果たすP-n接合固相太陽電池とは対照的に、本発明の光電

池はこれらの機能を分離している。光は、二酸化チタン層の表面に付着されている極めて薄い染料層によって吸収され、一方で、電荷キャリヤ輸送は二酸化チタン層によって行われる。結果的に、本発明の光電池は多数キャリヤデバイスとして動作する。これは、結晶粒界または他のタイプの結晶不規則性またはTIO_x膜内の不純物及び不規則性のような欠陥が、少數キャリヤが電池動作に関与するケースのように電池の効率を下げるとはないという利点を有する。通常の太陽電池は少數電荷キャリヤで動作し、これは、かかる電池を高度に純粋で且つ規則性のある材料から製造する必要性があることを意味し、従ってコストがかかる。本発明は安価な太陽電池の開発を可能とする。本発明の電池に使用する全ての材料は増感剤を除いては安価である。しかしながら増感剤は、典型的には0.3mm²/m²ほどの少量でしか使用されず、そのコストは他の成分、例えばガラスプレートに対しては無視し得るほどである。

3. 本発明の電池は多数キャリヤデバイスとして動作するということの異なる結果として、電池電圧が入射光の強度に左右される程度は通常の太陽電池よりも小さい。従って、通常の電池の効率が散乱光下または暴天下で急速に低下するのに対して、本発明の電池はかかる条件下で高い効率を維持する。

4. 適当な染料を選択することにより、電池を太陽エネルギー変換に関して最適化することができる。本発明の光電池は光吸収の最適しきい値波長を820nmに有しており、これに対応するエネルギーは1.5eVである。かかる電池は、シリコンをベースとする電池よりも高い太陽光変換効率を達成し得る。

5. 本発明の光電池は、既に公知の系よりも効率的に散乱光を電気に変換することができる。

6. 好ましい本発明の光電池の更なる利点は、前面、背面または両面から照射し得ることである。光を対極及び電解液を通してTIO_x層に付着させた染料に到達させるか、またはTIO_x層を通して付着染料に到達させることにより照射することができる。染料被覆電極及び対極の両方が透明であるならば、全ての方向からの光を収集することができる。このようにして、直射日光に加えて散乱反射光を収集することができる。このことで太陽電池の総合効率は向上する。

7. 本発明の光電池の更なる利点は、染料を負荷したT

IO_x層の特殊表面構造及び電気特性によって、対極を作用電極の上に直接置けることである。即ち、短絡の形成を避ける目的で2つの電極を離して維持するためにポリマー膜のようなスペーサーを使用する必要がない。染料被覆TIO_x層の導電性によって、対極と直接接触したとしても、2つの電極の短絡による急増電流がない。これは、デバイスの構造を単純化してそのコストを下げるが故に、電池の実用化に重要な利点である。

ゾルゲル法においては、最後の3つ、最後の2つまたは一番上ののみの二酸化チタン層を二倍または三倍金属を用いて1.5重量%以下の量でドーピングするのが好ましい。しかしながら、純粋なドーパントを極めて薄い最上の酸化物層の形態で堆積するのが有利となり得る。後者のケースでは遮断層が形成され、これで、半導体-電解液接合部における電流漏れは防止される。全てのTIO_x層は実施例3-4に記載のゾルゲル法によって形成される。堆積するTIO_x層の数は10~11であるのが好ましい。TIO_x層の全厚は5~50ミクロンであるのが好ましい(より好ましくは10~20ミクロンである)。

光増感層は、後述する本発明の染料をTIO_x層に塗布

することにより生成することができる。

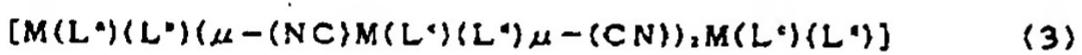
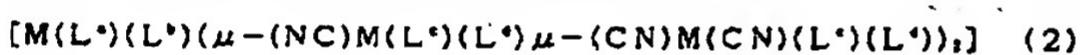
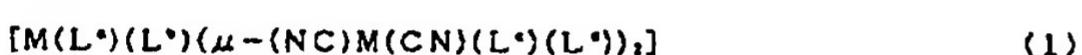
即ち、一連の新規の染料は、有効な光増感剤として作用するように開発されている。

更に本発明によって、配位子が二座、三座または全座(*enincidentate*)ポリヒリジル化合物である、未置換のまたは置換された遷移金属(好ましくはルテニウム、オスミウムまたは鉄)錯体からなる光増感染料が提供される。かかるヒリジル化合物の1種以上は1つ以上のシアノ基を含むのが好ましい。

更に本発明によれば、少なくとも1つの配位子が单核シアノ含有ヒリジル化合物を含む、遷移金属(好ましくはルテニウム、オスミウムまたは鉄)錯体からなる光増感染料が提供される。

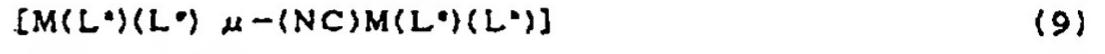
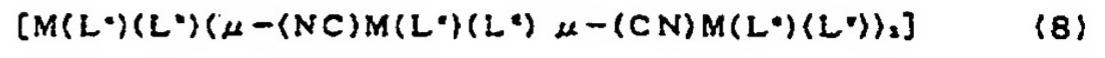
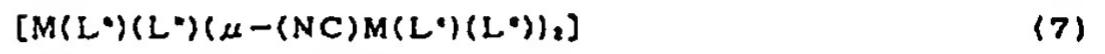
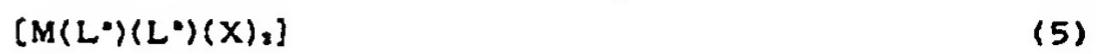
本発明の光増感染料においては1錯体当たり3つのルテニウム原子及び6つの供与原子があるのが好ましい。

本発明によれば、下記の式(1)～(10)の化合物が提供される：



トリフェニレン、ジアザヒドロキシカルボキシートリフェニレン(例えば1,12-ジアザトリフェニレンまたは1,12-ジアザ(6-ヒドロキシ-7-カルボキシ)トリフェニレン)；カルボキシヒリジン(例えば2-カルボキシアリジン)；フェニルヒリジン；2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1-ビナフタレン；(ヒリジルアゾ)レゾルシノール(例えば4-(2-ヒリジル(アゾ)レゾルシノール))；ビス(2-ヒリジル)C₁₋₁₁アルカン；N,N,N',N'-テトラC₁₋₁₁アルキルエチレンジアミン；及びジ-C₁₋₁₁アルキルグリオキシム；2,2'-ビイミダゾール；2,2'-ビベンズイミダゾール；2,-(2'-ヒリジル)-N-メチルベンズイミダゾール；2,-(2'-ヒリジル)ベンゾチオゾール；2,-(2'-ヒリジルメチル)ベンズイミダゾールから選択され。

L^{*}は、(未置換の、または未置換のもしくはCOOHで置換されたフェニル基によって置換された)テルヒリジル(例えば2,2',6',2"テルヒリジン)及びジカルボキシヒリジン(好ましくは2,6-ジカルボキシヒリジン)；2,6-ビス(ベンズイミダゾール-2'-イル)ヒリジン；2,6-ビス(N-メチルベンズイミダゾール-2'-イル)ヒリ



[式中、各Mは独立に、ルテニウム、オスミウムまたは鉄から選択され、μ-(CN)またはμ-(NC)は、シアノ基が2つの金属原子を架橋していることを示しており。

L^{*}、L⁺、L⁻及びL⁰の各々は独立に、未置換のまたは1つまたは2つのCOOH基で置換された2,2'-ビヒリジル；C₁₋₁₁アルキル、C₁₋₁₁アルコキシ及びジフェニルから選択される1つまたは2つの基で置換された2,2'-ビヒリジル；未置換のまたは1つもしくは2つのカルボキシ基で置換された2,2'-ビキノリン；未置換の、或いは1つもしくは2つのカルボキシ基及び/または1つもしくは2つのヒドロキシ基及び/または1つもしくは2つのオキシム基で置換されたフェナントロリン；4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンジスルホン酸；ジアザ

ジン-2,6-ビス(ベンゾチアゾール-2'-イル)ヒリジンから選択され。

各Xは独立に、ハロゲン化物、H₂O、CN⁻、NCS⁻、アミン(第一級または好ましくは第二級アルキルアミン)及び/またはヒリジンである)。

L^{*}及びL⁰の一方は、上述のごとき選択される結合基、好ましくは-COOH及び/またはOH及び/または-N-OH及び/または-CO-NH₂基を有するのが好ましい。

テルヒリジルは、置換されている場合には、1つ以上のヒリジル基においてC₁₋₁₁アルキル(好ましくはメチル)及び/またはC₁₋₁₁アルコキシ(好ましくはメトキシ)及び/またはカルボキシによって置換されているのが好ましく、例えば2,2',6',2"テルヒリジンが好ましい。

L⁺～L⁰におけるフェナントロリンは、5-カルボキシ-6-ヒドロキシ-1,10-フェナントロリン及び5,6-ジオキシム-1,10-フェナントロリンから選択されるのが好ましい。

L⁺～L⁰におけるジアザヒドロキシカルボキシトリフェニレンは1,12-ジアザ-6-ヒドロキシ-7-カルボ

特表平5-504023 (6)

キシトリフェニレンであるのが好ましい。

し'～し'におけるC₁₁～アルキル-2,2'-ビビリジルは4-C₁₁～アルキル-2,2'-ビビリジルであるのが好ましい。

し'～し'におけるカルボキシビリジンは2-カルボキシビリジンであるのが好ましい。

し'～し'における(ビリジルアゾ)レゾルシノールは4-(2-ビリジルアゾ)レゾルシノールであるのが好ましい。

本発明の新規の光増感染料は光電池に使用することができる。

式(1)：



の化合物は、1モルの式(1a)：



の化合物を、2モルの式(1b)：



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(2)の化合物は、1モルの式(1)の化合物を2モルより僅かに過剰量の式(2a)：

を1モルより過剰の量の配位子形成化合物し'～し'と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(7)の化合物は、1モルの式(7a)：



の化合物を2モルの式(7b)：



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(8)の化合物は、式(8a)：



の化合物を2モルの式(8b)：



の化合物と反応させることにより製造することができる。

式(9)の化合物は、式(9a)：



の化合物を1モルの式(9b)：



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(10)の化合物は、1モルの式(10c)：



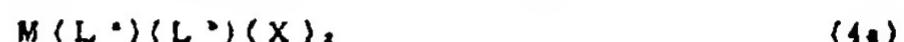
の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(3)の化合物は、上述の式(1a)の化合物を1モルの式(3a)：



の化合物と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(4)の化合物は、1モルの式(4a)：



の化合物を1モルの式(4b)：



の化合物と反応させることにより製造することができる。

式(5)の化合物は、1モルの式(5a)：



の化合物を1モルのし'及び1モルの配位子形成化合物し'～し'と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

式(6)の化合物は、1モルの式(6a)：



の化合物を1モルの配位子形成化合物し'～し'と常温より高い温度で反応させることにより製造することができる。

更に本発明によって、光電池系に使用するための、ガラス支持体上の透明なTIO₂層からなる電極が提供される。

かかる透明層は、TIO₂コロイド溶液をガラス支持体上に分散させることにより製造するのが好ましい。かかる溶液は、TIO₂(OCH₃CH₂)₂を加水分解することにより調製するのが好ましい。

“透明”なる用語は、入射光の70%、より好ましくは80%がガラスを通過することを意味する。

以下、実施例によって本発明を更に説明する。

実施例1

配位子2,2'-ビビリジン、4,4'-COOH-2,2'-ビビリジン及びRuCl₃·3H₂OはAlfa and Proluka製の市販サンプルである。他の全ての材料は試薬グレードのものであり、更に精製せずに使用した。シス-ジクロロビス(4,4'-COOH-2,2'-ビビリジン)Ru(II)は公知である。

a) シス-ジシアノビス(2,2'-ビビリジン)Ru(II)

特表平5-504023 (7)

の合成(前述の式(5)の化合物に関連)

800 mg (1.45 mmol) のシスージクロロビス(2,2-ビピリジン)Ru(II)を 80 ml の DMF 中に暗所で窒素下に溶解した。これとは別に水に溶解しておいた 190 mg (2.91 mmol) の KCN をこの溶液に加えた。溶液を還流下に 3 時間加熱した。反応の間、暗紫色の溶液は橙赤色に変化した。この反応の進行は UV/可視光分光光度計によつてモニターした。溶液を微細ガラスフリットで汎過し、汎液を減圧下に蒸発乾固した。未反応の出発錯体を除去するため、残留物を 20 ml の水に溶解し、汎過した。汎液を再び蒸発乾固した。得られた残留物を 15 ml のエタノール中に溶解し、微細ガラスフリットで汎過して、生成物 KCl を定量的に除去した。汎液に 150 ml のジエチルエーテルを加えた。濁った溶液を冷蔵庫に 2 時間入れ、その後、ガラスフリットで汎過することにより沈殿物を回収した。沈殿物を毎回新たなる 5 ml の 2:1 エタノールジエチルエーテル混合物で 3 回洗浄し、次いで無水ジエチルエーテルで洗浄し、真空下に乾燥した。収量 0.62 g、收率 90%。この錯体の純度は元素分析及び蛍光挙動によって調査することができる。

溶液を冷蔵庫に 10 時間入れ、その後、ガラスフリットで汎過することにより沈殿物を回収した。沈殿物を、まず 2:5 アセトンジメチルエーテル混合物、次いで無水ジエチルエーテルで洗浄し、真空下に乾燥した。収量 450 mg (69%)。

実施例 2(前述の式(1)の化合物に関連)

0.86 mmol の Ru(II)L₂(CN)₂ を使用して実施例 1c を繰り返し、表 1 の実施例 2 に記載の化合物を製造した。

実施例 3~8

実施例 1 に従う方法によって、適当な反応物質から下記の表 1 に記載の化合物を製造することができる。

b) シスージシアノビス(4,4'-COOH-2,2'-ビピリジン)Ru(II)の合成(前述の式(5)の化合物に関連)

この錯体は、単離ステップ及び精製ステップを除いては上述のものと同様の方法によって製造した。反応物質 Si - [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂C₁I] 及び KCN を 1:2 の比で 4 時間還流させた後、溶液を冷やし、微細ガラスフリットで汎過した。汎液を減圧下に蒸発乾固した。得られた残留物を pH 6~7 の水に溶解し、所望の錯体を、その等電点が pH 2.6 の中性塩として単離した。

c) Ru(II)のシアノ錯體トリマー「RuL₂((CN)₂)」の合成(前述の式(1)の化合物に関連)

下記の表 1 に示す錯体は以下のように製造することができる。307 mg (0.43 mmol) の RuL₂C₁I を 30 ml のアルカリ性 DMF 中に暗所で窒素下に溶解した。この溶液に 400 mg (0.86 mmol) の RuL₂((CN)₂) を加えた。溶液を還流下に 6 時間加熱し、室温に冷やした。溶液を微細ガラスフリットで汎過し、汎液を蒸発乾固した。得られた残留物を pH 6~7 の水に溶解した。この溶液の pH は 3.2 に下がり、密な沈殿物が形成された。

表 1

錯体	L	L'
1 [Ru(L ₂ ((CN) ₂)Ru(L') ₂] ₂	4,4'-(COOB) ₂ bpy	2,2'-bpy
2 [Ru(L ₂ ((CN) ₂)Ru(L') ₂] ₂	4,4'-(COOR) ₂ bpy	
3 [Ru(L ₂ ((CN) ₂)Ru(L') ₂] ₂	4,4'-(COOH) ₂ bpy	4,4'-(Me) ₂ -bpy
4 [Ru(L ₂ ((CN) ₂)Ru(L') ₂] ₂	4,4'-(COOB) ₂ bpy	4,4'-(ph) ₂ -bpy
5 [Ru(L ₂ ((CN) ₂)Os(L') ₂] ₂	4,4'-(COOH) ₂ bpy	2,2'-bpy
6 RuL ₂ (CN) ₂	4,4'-(COOB) ₂ bpy	
7 RuL ₂ (CN) ₂	2,2'-bpy	
8 RuL ₂ (CN) ₂	4,4'-(Me) ₂ bpy	

但し、「bpy」=2,2'-ビピリジル

「Me」=メチル

「ph」=フェニル

実施例 9~33

実施例 1 と類似の方法によって、適当な反応物質から表 2 に記載の錯体を製造することができる。

表 2 中、bpy は 2,2'-ビピリジルであり、btaq は 2,2'-ビキノリンであり、phen は 1,10-フェナントロリンである。

実施例 19においては 2-フェニルビリジンを使用し。

実施例 22においては直鎖状及び分枝状アルキル基を使用し。

実施例 26においては N,N-テトラメチル及び C,C-テトラメチルエチレンジアミンを使用し。

実施例 27においては 2,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチレンを使用し。

実施例 28、30及び31においては 1,10-オルトフェナントロレンを使用し。

実施例 31においては 4-(2-ビリジル)アゾレゾルシノールを使用した。

錯体	L	L'
25 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	1,2-ビス(2-ビリジル)エタン
26 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	(Ne),-エチレンジアミン
27 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	ビナフチル
28 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	3,8-(COOH) ₂ -1,2-(OBz)phen
29 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	ジメチルアリオキシム
30 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,7-(OBz) ₂ -1,10-phen
31 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	2-アソビリジルレゾルシノール
32 [RuL,L']	4,4'-(フェニル)-2,2'-bpy	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy
33 [RuL,L']	4,4'-(フェニル)-2,2'-bpy	4,7-(OBz) ₂ -1,10-phen

表2
1つ以上の4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビリジン配位子を有するRu錯体のリスト

錯体	L	L'
9 [RuL, ₁]	4,4',5,5'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
10 [RuL, ₂]	3,8-(COOH) ₂ -4,7-(OBz)phen	-
11 [RuL, ₃]	6,8-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
12 [RuL, ₄] [RuL, ₅ ,R ₆ ...]	4,4'-(OBz) ₂ -2,2'-bpy	-
13 [RuL,(H,O ₁)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-big	-
14 [RuL,Cl ₂]	4,4',5,5'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	-
15 [RuL,(CN) ₂]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4-(COOH)ビリジン
16 [RuL,(H,O ₂)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	3,5-(COOH)ビリジン
17 [RuL,(H,O ₃)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	ビリジン
18 [RuL,(H,O ₄)]	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	フェニルビリジン
19 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy
20 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy
21 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(フェニル)-2,2'-bpy
22 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	C ₆ H ₅ -2,2'-bpy
23 [RuL,L']	4,4'-(COOH) ₂ -2,2'-bpy	4,4'-(Ne)-2,2'-bpy
24 [RuL,L']	2,2'-bpy	1,10-フェナントロリン-5,8-ジオキシム

実施例 1～3の錯体は光増感染料として有効であることが判り、本発明の光電池にそのまま使用することができる。

実施例 34

好ましい光電池を図1を参照して示す。

伝導性ガラスに支持されているアルミニウムドープ二酸化チタン膜の増感に基づく光電デバイスを以下のように製造した。

新たに留出させた 21 mm² の TiCl₄ を 10 ml の無水エタノール中に溶解することにより、有機二酸化チタン前駆体のストック溶液を調製した。エタノール溶液中の TiCl₄ は自発的にチタンアルコキシドを与え、これを加水分解して TiO₂ を得た。次いでストック溶液を更なる無水エタノールで希釈して、チタン含有量がそれぞれ 25 mg/ml (溶液 A) 及び 50 mg/ml (溶液 B) の 2 種類の溶液を得た。アルミニウム含有量が 1.25 mg/ml になるまで AlCl₃ を加えることにより、溶液 B から第 3 の溶液 (溶液 C) を調製した。Asahi Inc. 日本提供の表面積 10 cm²、可視光透過率 85% 以上及び表

特表平5-504023 (9)

面抵抗 $1.0 \Omega/cm^2$ 以下の伝導性ガラスシートを堆積 TIO₂ 層の支持体として使用した。ガラスは、使用前にアルコールで洗浄した。溶液 A の小滴を伝導性ガラスの表面に広げて薄いコーティングをつくった。次いで層を、湿度を平衡飽和水蒸気圧の 48 % に維持した特別チャンバ内で 28 °C で 30 分間加水分解した。次いで、450 °C に維持した管状オーブン内の空気中で電極を加熱したが、これは、オープンの入口で 5 分間予熱してから中で 15 分間加熱した。同様にして更に 3 つの層を作製した。次いで、溶液 B を使用して 5 つより厚い層を堆積した。第 1 の層と同じ工程を使用した。最後に溶液 C を使用して、アルミニウムドーバントを含む最後の 2 つの層を堆積した。管状オーブン内での最後の層の加熱は 15 分間から 30 分間に延長した。二酸化チタン膜の全厚は 10 ~ 20 ミクロンである。

染料を堆積する前に、フィルムを 99.997 % の高純度アルゴン中で焼結処理した。適当な粒目を有する石英管からなる水平管状オーブンを使用した。TIO₂ 膜を有するガラスシートを挿入した後、管を 2 回排気し、アルゴンでバージした。次いでガラスシートを、流量 2.5 リットル/時間のアルゴン還流下で温度勾配を 500 °C / 時間と

して 550 °C まで加熱し、この温度に 35 分間維持した。この処理によって、表面粗度が 80 ~ 200 の銅錫石膜が生成された。

速乾アルゴン流下に冷却した後、ガラスシートを直ちに発色團のアルコール溶液に移した。使用した発色團はトリマールテニウム錯体：



(式中、L は 2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボン酸であり、L' は 2,2'-ビビリジルである)

であり、無水エタノール中のその濃度は $5 \times 10^{-3} M$ であった。電極表面にヒドロキシル基が存在すると染料の取込みを妨げるが故に TIO₂ 表面のヒドロキシル化を防ぐため、染料吸着前に膜を周囲の空気に長時間暴露するのは避けた。発色團をエタノール溶液から 30 分間吸着させ、次いで、ガラスシートを取り出し、無水エタノールで簡単に洗浄した。シート上の TIO₂ 層は、発色團コーティングのために深紅色となった。

0.5 M LiI 及び $3 \times 10^{-3} M$ ヨウ素のエタノール溶液を含む通常の 3 種電気化学セルを使用し、このような膜を用いて得られる光電流 (photocurrent) 作用スペクトル

を、太陽光放射の AM 1 スペクトル分布と一緒に添付の図面に示す。入射単色光子から電流への変換効率 (IPCE) を励起波長の関数としてプロットした。これは、式：

$$(1) IPCE(\%) = \frac{[(1.24 \times 10^{-3}) \times \text{光電流密度} (\mu A/cm^2)]}{[\text{波長} (\text{nm}) \times \text{光子束} (W/m^2)]}$$

から導出した。光電流作用スペクトルと太陽放射の重なりから、太陽光から電気への変換の総合効率 η は、式：

$$(2) \eta = 12 \times OCV \times FF(\%)$$

(式中、OCV は開回路電圧であり、FF は光電池の充填係数である)

で計算される。

式 2 の実験的検証のため、透明な伝導性二酸化スズ膜 (6) とホトアノード (photoanode) としてのガラス基板 (7) からなる伝導性ガラス (作用電極) に支持された、染料 (4) を負荷した TIO₂ (5) 膜を使用し、添付の図面に示した光電池を構築した。この電池はサンドイッチ構造を有しており、作用電極 (4 ~ 7) は、厚さ約 20 ミクロンを有する薄い電解液層 (13) によって対極 (1, 2) から分離されている。使用した電解液は 0.5 M LiI 及び $3 \times 10^{-3} M$ ヨウ素のエタノール溶液であった。電解液 (3) は、

電池の側部に取り付けられた小さな円筒形の溜め (図示なし) 内に入れられており、そこから毛管作用によって電極間のスペースに引き込まれる。対極は、やはり Asahi 伝導性ガラスでできているガラス基板 (1) 上に堆積されている伝導性二酸化スズ膜 (2) からなり、作用電極の上に直接置かれている。ヘキサクロロプラチナート水溶液で電気めっきすることにより、透明なプラチナ單分子層を対極 (1, 2) の伝導性ガラス上に堆積した。プラチナの役割は、対極におけるヨウ素の電気化還元を強めることである。対極が透明であるのは、前方及び後方の両方向から光を吸収できるため、光電用途に有利である。AM 1 太陽照射をシミュレートするための適当なフィルターを備えた高圧キセノンランプを用いて実験を実施した。光の強度は 50 ~ 600 ワット/m² の範囲で変えることができ、開回路電圧はかかる 2 つの電圧においてそれぞれ 660 及び 800 mV であった。電池の最大電気出力を、開回路電圧と短絡電流の積で除算したものと定義される充填係数は 0.7 ~ 0.75 V であった。単結晶シリコン電池は 600 W/m² の入射光強度においては 550 mV の開回路電圧を与えたが、50 W/m² においては 300 mV 以下にまで降下した。

特表平5-504023 (10)

これは明らかに、本発明の電池がシリコン太陽電池よりも高い開回路電圧を有し、しかも開回路電圧がシリコン電池よりも光の強度に依存しないことを示している。このことは、このような電池を非直射日光または昼夜条件下で使用するのにかなり有利である。シリコン電池の充填係数は本実施例のそれと同じ程度である。本実施例の電池の太陽光から電気への全変換効率は、式2の推定量と一致して5~6%である。

実施例35

伝導性ガラス支持体上に堆積して焼結すると高度に多孔質の干渉性半導体膜を与える二酸化チタンコロイド粒子から透明なTiO₂を得た。この膜は透明であって、実施例34のTiO₂層膜の代わりに使用し得る。

チタンイソアプロボキシドを以下のように加水分解することにより、約10nmの酸化チタンコロイド粒子を調製した：

125mLのチタンイソアプロボキシドを、750mLの水中に0.1M硝酸を含む溶液に攪拌しながら加えた。かかる条件下で非晶質二酸化チタンの沈澱物が形成された。

なった。焼結の間に著しい粒子の成長が生じたことは明らかである。

増感剤RuL_x(ここでしは2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボン酸である)再生電池と一緒に、透明なTiO₂膜の可視光からの電気生成について試験した。結果は、シミュレート日光(強度約30W/m²)下の光電流を電池電圧の関数としてプロットして表わすことができる。かかる条件下での開回路電圧は0.52Vであり、短絡電流は0.381mA/cm²であった。充填係数は0.75であって、効率5%を与えた。同じ条件下で市販のシリコン光電池は、短絡電流1mA、開回路電圧0.4V及び変換効率1.0%を与え、変換効率のみが、二酸化チタン膜を用いて得られるよりも2倍高いファクタであった。

実施例36

寸法2×9.6cm²を有する伝導性ガラスシート(A SHI)(表面抵抗約10Ω/cm²)を、実施例35の方法に従ってコロイド状二酸化チタン膜で被覆した。全部で7つのTiO₂コロイド層をスピンドルコーティングによって順次堆積したが、その都度膜を500℃で30分間か焼した。

これを激しく攪拌しながら約8時間で80℃にまで加熱すると、沈澱物のペプチゼーションが起こり、銳鋭石の透明コロイド溶液が形成された。二酸化チタン粒子の銳鋭石構造はレーマン分光法によって立証された。溶剤を室温で真空中に、コロイド粒子を含む粘性液体が得られるまで蒸発させることにより、ソルを濃縮した。この時点では、基板に塗布したときの膜のひび割れを少なくするため、非イオン性界面活性剤TRITON X-100(TiO₂の4.0質量%)を加えた。

二酸化チタン膜は、液滴ソルを伝導性ガラス基板上にスピンドルコーティング(spin coating)することにより形成した。増感剤の単層を堆積した後に優れた可視光吸収効率を与えるのに十分な表面積の半導体膜を得るためにには、通常は6~10の層を塗布すれば十分である。

低分解能電子顕微鏡調査により、一番下の層がガラス支持体であり、次が厚さ0.5ミクロンのフッ素ドープSnO_xであり、最後が厚さ2.7ミクロンの二酸化チタン層である3層構造の存在が確認された。高分解能電子顕微鏡調査からは、TiO₂膜は、平均粒径約16nmを有する相互に連結した粒子の3次元構造からなることが明らかと

膜のせび割れを防ぐために、30%(w/w)のTRITO N X 405界面活性剤を加えた。

二酸化チタン膜の最終的な厚さは、光学干渉パターンから判定したところ5ミクロンであった。TiO₂堆積後の伝導性ガラスシートは透明のままであり、可視光及び近赤外光に対して透過性であったことに留意することは重要である。通常の分光光度計に記録された透過スペクトルは、400~900nmの波長域にある可視光の60%以上のフラクションが膜を透過したことを示した。電極のUV/可視光吸収スペクトルを得ることもできる。伝導性ガラス及び厚さ5nmのTiO₂層による光の吸収及び散乱のため、可視光に平坦特性(flat feature)が認められた。400nm以下の吸収の急増部分は、TiO₂のバンドギャップ吸収に起因するものである。

染料で被覆する直前に、膜を500℃で1時間火仕上げ(fire)した。TiO₂を染料で被覆するのは、トリマールテニウム錯体RuL_x(CN₃RuL_xCN₃)(ここでしは2,2'-ビビリジル-4,4'-カルボキシレートであり、しは2,2'-ビビリジルである)を含むエタノール溶液中にガラスシートを16時間浸漬することにより行なった。被

特表平5-504023 (11)

覆後、ガラスシートは濃い深紅色に変色した。通常のUV/V可視光分光度計で測定した光吸収スペクトルは、500 nm近傍で値2を超える吸収を示し、これは、この波長域において99%以上の光子が、二酸化チタン膜上に堆積された染料によって吸収されたことを示している。染料の濃度が高いので多孔質膜は400~750 nmの極めて広いスペクトル範囲で光子を吸収し得たことに留意することが重要である。

染料堆積後、ガラスシートを、各々が寸法約9 cm²を有する2つの部分に切断した。これらのシートは、その組立ては後述するモジュールにおいて作用電極(ホトアノード)として作用する。

透明な対極は、作用電極と同じタイプのASAHI伝導性ガラスで製造した。対極はTIO_xで被覆しなかった。その代わりに、10個のプラチナ单層の等価物を伝導性ガラス上に電気化学的に堆積した。対極の透明性はプラチナの堆積によって影響されず、可視光及び近赤外光におけるその透過率は60%以上を維持した。プラチナは電極触媒として作用し、対極における電子移動仲介物質、即ち三ヨウ化物の還元速度を増大する。ガラスシートの縁部近くの

は約3 W/m²であった。かかる条件下でモジュールの短絡光電流は0.76 mAであり、電池の充填係数は0.73であり、星光から電力への全変換効率は1.1%であった。比較すると、同じ条件下寸法1 cm²の市販シリコン電池は、短絡光電流0.17 mA、開回路電圧0.21 V、充填係数0.5、及び全変換効率6%を示した。上記結果を比較すると、散乱星光下でのTIO_x電池の性能は通常のシリコンデバイスよりも優れていることが明らかに判る。翌日の早朝に直射日光下で最終試験を実施した。約600 W/m²の太陽強度において出力電流は60 mAであり、開回路電位は1.5 Vであった。電池の充填係数は伝導性ガラス中の抵抗損のために0.6に低下し、総合効率は5.6%となった。

実施例37

好みしい光電池を図1を参照して示す。

透明なTIO_x膜の増感に基づく光電素子は、伝導性ガラス支持体上に堆積し焼結すると高度に多孔質の干渉性半導体膜を与える二酸化チタンコロイド粒子から製造した。

チタンイソプロポキシドを以下のように加水分解するこ

対極の表面内に、深さ約1 mm、幅約1.5 mm及び長さ約20 mmの2つのくぼみを設けた。これらは電解液溜めとして作用する。

対極は、サンドイッチ構造を与えるように作用電極の直ぐ上に置いた。溜めに電解液を充填した後、電池をエボキシ樹脂で封止した。2つの電極間のスペースは毛管作用により電解液によって自発的に潤滑化した。電解液は、エタノール中に0.5 M テトラプロピルアンモニウムヨージド及び0.02 M ヨウ素を含む溶液であった。

このようにして、各々が表面積約9 cm²を有する2つの電池を製造した。次いでこれらを、一方の電池のホトアノードを第2の電池のカソードに電気的に接続することにより直列に接続した。このようにして、全表面積18 cm²を有するモジュールを製造した。

このモジュールの性能は、波長520 nm及び強度0.38 W/m²の単色光を基準にして示すことができる。0.115 mAの短絡光電流は、入射単色光子から電流への変換効率74%に対応した。充填係数は0.74であり、単色電力変換効率は520 nmにおいて12%であった。

自然光条件下で結果を出すこともできる。全入射光強度

とにより、約8 nmの二酸化チタンコロイド粒子を調製した。

125 mlのチタンイソプロポキシドを、750 mlの水に0.1 M 硝酸を含む溶液に攪拌しながら加えた。かかる条件下で非晶質二酸化チタンの沈殿物が形成された。これを激しく攪拌しながら約8時間で80°Cにまで加熱すると、沈殿物のペプチゼーションが起こり、鋸鉄石の透明コロイド溶液が形成された。加水分解によって形成されたアロバノールは加熱の間に蒸発した。次いでコロイド溶液をチタン金属またはテフロンの圧力容器内で140~250°C、好ましくは200°Cで2~20時間、好ましくは16時間オートクレーブ処理した。幾分かの沈殿物を含む得られたゾルを攪拌または振盪して沈殿物を再懸濁させた。得られたゾルから再懸濁しなかった沈殿物を除き、溶剤を室温で真空下に、コロイド粒子を含む粘性液体が得られるまで蒸発することにより、ゾルを濃縮した。この時点の典型的な濃度は200 g/リットルである。この時点で、ひび割れせずに堆積する層の厚さを増大するために例えばU n ion Carbide Carbowax 20MまたはTriton X-405のようなポリエチレンオキシド

特表平5-504023 (12)

ポリマーを加えることができる。ポリマーは、T1O₂の30～50、好ましくは40重量%の量で加える。

増感用電極はコロイド溶液から以下のように形成した：

適当な基板、例えばAsahi Corp. 製の伝導性酸化スズ被覆ガラス(チタン金属または任意の平坦な伝導性表面)の例えは3×6 cmの断片を伝導性表面を上向きにして置き、適当なスペーサー、例えは厚さ50～100ミクロン、好ましくは80ミクロンのアラスクッチャーテープを各縁に沿って取り付けた。適量のゾル、例えは上記基板に対しては200 g/リットルのT1O₂及び40% Carbowax 20Mを含む150 μlのゾルを基板の一方の端部に沿ってピペットで添加した。ゾルを、その端部がスペーサーに載っている縁が平らなガラス片を用いて引きのばすことにより基板上に広げた。即ち、スペーサー、ゾルの粘度及びゾルの濃度によって堆積されるT1O₂の量が制御される。このように広げた膜を空気中で、目視で乾燥していると思われるまで乾燥し、好ましくは更に20分間乾燥した。乾燥後、電極を400～500°C、好ましくは450°Cで20分間火仕上げした。170°C以下でオートクレーブ処理したゾルの場合には、40ミクロンより

小さいスペーサを使用せねばならず、厚さ8～10ミクロンのT1O₂膜を得るために上記工程を2回繰り返さねばならない。

上記方法により、10 cm×10 cmまでの電極を製造した。更に、スピンドルコーティング及び浸漬コーティングによってゾルを基板に塗布することもできる。

次いで電極は、通常のガラス切断技術によって所望の寸法に切断することができる。増感剤を塗布する直前に、電極を再び450～550°C、好ましくは500°Cで2～12時間、好ましくは6時間火仕上げした。ある種の溶剤及び染料の組合せにおいては、電極を500°Cで2～6時間火仕上げし、各火仕上げの間には、空気中に10時間または水、0.5 M 硝酸もしくは0.5 M HCl中に最高で1時間浸漬することを5～10回、好ましくは7回繰り返すことにより、電極表面が改善される。使用前に、酸性溶液は溶解T1O₂で飽和した。最後の加熱の後で冷却の直前に、電極を増感剤溶液中に入れた。トリマールテニウム錯体RuL₃(CN)₆〔ここでLは2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレートであり、L'は2,2'-ビビリジルである〕を含むエタノール溶液が好ましい

が、RuL₃NCS₂またはRuL₃L'H₂O〔ここでL'は2,6-ビス(N-メチルベンズイミダゾール-2'-イル)ビリジンである〕のエタノール溶液も同等に好ましい。増感剤に従って、電極が完全星色するには4～24時間が必要である。完全星色は、目視によってまたは種々の時点の染料の可視光透過スペクトルをとることにより測定することができる。

染料溶液から取り出した後、以下のように電極から光電池を製造した。

透明な対極は作用電極と同じタイプのASAHI伝導性ガラスで製造した。対極はT1O₂で被覆しなかった。その代わりに、10個のプラチナ单層の等価物を伝導性ガラス上に電気化学的に堆積した。対極の透明性はアラチナの堆積によって影響されず、可視光及び近赤外光におけるその透過率は60%以上を維持した。アラチナは電極触媒として作用し、対極における電子移動仲介物質、即ち三ヨウ化物の還元速度を増大する。或いは、上述のごとくPtで被覆した場合によっては多孔質の薄いチタンシートを対極として使用することもできる。多孔質シートの場合には、

プラスチック、ガラスまたは金属のような不透過程材料の、

別のシートが対極の背後に必要とされる。

ガラスシートの縁部近くの対極の表面内に、深さ約1 mm、幅約1.5 mm及び長さ約20 mmの2つのくぼみを彫り込むことにより、電解液溜めを設けた。この溜めはガラスシートの外部に加えることもできるし、多孔質対極の場合には対極の背後に置くこともできる。

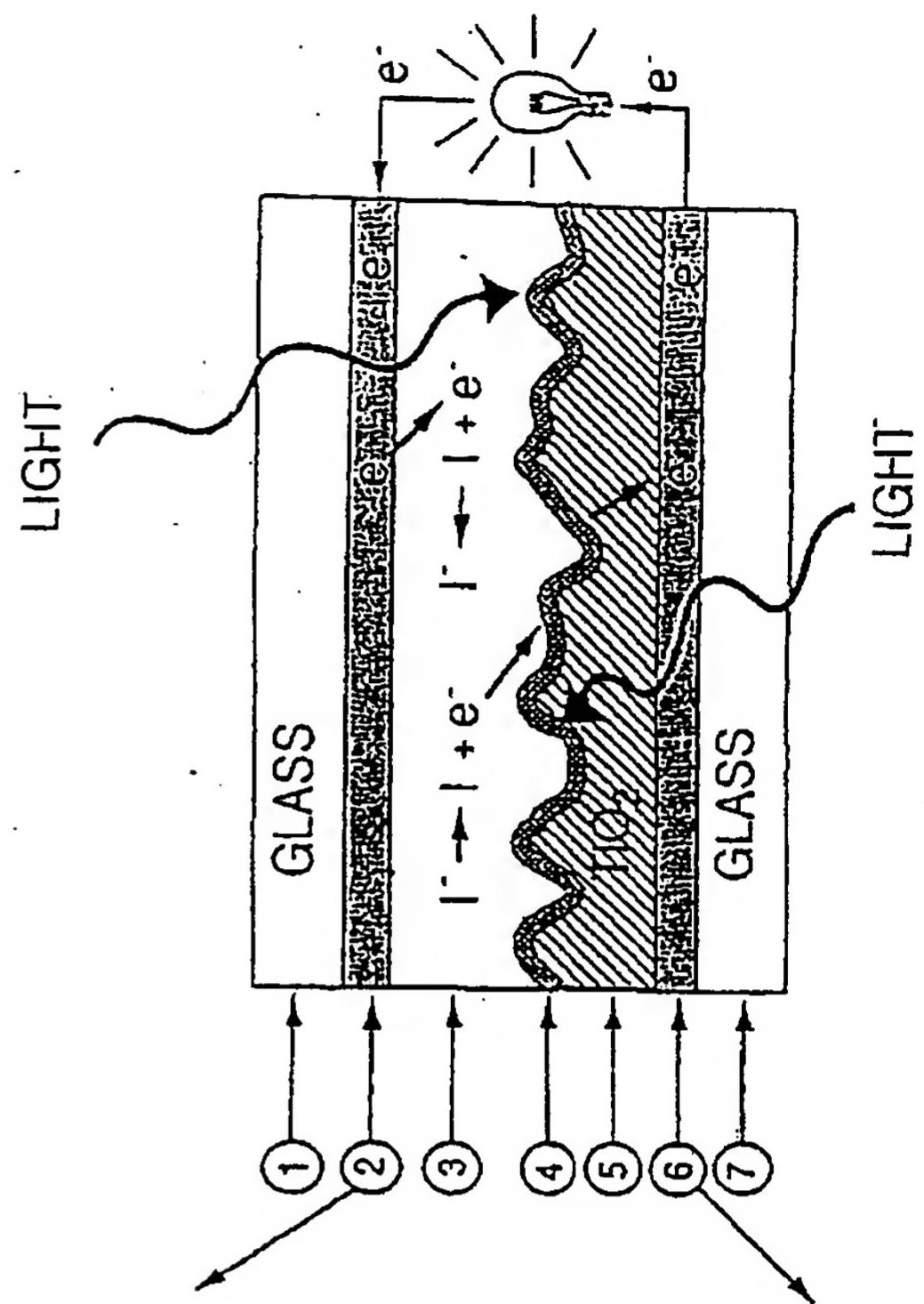
対極は、サンドイッチ構造を与えるように作用電極の直ぐ上に置いた。溜めには、前述のものから選択された電解液、好ましくは85重量%の炭酸エチレン、15%の炭酸アロヒレン、0.5 M ヨウ化カリウム及び40 mM ヨウ素を充填した。所望の電圧に従う量のLiIまたはテトラアルキルアンモニウムヨウジドを存在させることもできる(好ましくは20 mM)。電池は、選択した溶剤と相容性のシーラントで縁に沿って封止し、接着剤で密着させた。シート及び接着剤は同じ材料、例えはアルコール溶剤の場合にはシリコン接着剤、また炭酸エチレンの場合にはポリエチレン及びエポキシ樹脂(または機械的開錠)とすることができる。2つの電極間のスペースは毛管作用により溜めに注入した電解液によって自発的に湿润化した。

前述のタイプの光電池は、シミュレート日光80 mW/

cm^2 のもとで最高 1.2 mA/cm^2 の短絡電流及び最高 830 mV の開回路電圧を生成した。最も効率的な組合せは 9.6 mA/cm^2 及び 620 mV であって、このときの充填係数は 50% 、エネルギー変換効率は 3.8% であった。 60% 以上の充填係数が測定された。

実施例 34～37 のルテニウム錯体に代えて実施例 1～33 の他の実施例の錯体を光電池に使用することもできる。

FIG. 1



補正書の写し(要説文)提出書(特許法第18条の1)

置約

一連の二酸化チタン層が付与されたガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層であつて、少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層も)が、二価または三価金属から選択された金属イオンでドーピングされている導電層を含む光電池。

特許庁長官 麻生 渡最

平成4年10月16日(通)

1. 特許出願の表示 PCT/EP 91/00734

2. 発明の名称 光電池

3. 特許出願人

住所 スイス国、ツェー・バーー1015・サン・シュルビス、シュマン・ドユ・マルキザ・7・ア-

氏名 グレツエル、ミヒヤエル

4. 代理人 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル

(郵便番号 161) 電話 (03) 3354-8523

(6100) 弁理士 川口義雄

(ほか3名)

5. 補正書の提出年月日 1992年7月13日

6. 附録書類の目録

(1) 補正書の要説文



1通

特表平5-504023 (14)

請求の範囲

1. i) ガラスプレートまたは透明ポリマーシート上に堆積された光透過性導電層と、
 - ii) 前記光透過性導電層に付与された1つ以上の好みくは多孔質で高表面積の二酸化チタン層と、
 - iii) 少なくとも最後の二酸化チタン層(必要によっては最後から2番目及び最後から3番目の層にも)に与えられたドーバントであって、二価金属イオン、三価金属イオン及びホウ素から選択されているドーバントと、
 - iv) 前記ドーバント含有TIO₂層に塗布された光増感剤であって、結合基によってTIO₂層に付着しており、前記結合基が、カルボキシレート基、シアノ基、ホスフェート基、並びに、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びα-ケト-エノレートから選択された伝導性を有するキレート化基から選択されている光増感剤とを含む太陽光応答性光電池。
 2. i) 少なくとも一方が透明であり且つ60%以上の可視光透過率を有する2つの電極であって、アレートがこれら電極間の中空部を規定するように配置されており、前記

中空部内にはレドックス系を含む電解液が位置しており、前記一方の透明な電極が電解液接触二酸化チタン膜を有しており、前記膜の電解液接触表面が請求項1に記載のドーバントによってドーピングされており、該膜に請求項1に記載の光増感剤が塗布されている電極と、

- ii) 該電池によって生成された電流の通行を可能とする手段

とを含む請求項1に記載の太陽光応答性光電池。

3. i) 遷移金属錯体光増感剤で被覆した、厚さ0.1~50ミクロンを有する二酸化チタン膜を堆積した第1の導電性アレートであって、TIO₂膜の少なくとも最後の層が請求項1に記載のドーバントでドーピングされているアレートと、

ii) TIO₂被覆は含まず且つ薄い電解液層によって前記第1のアレートから分離されている第2の伝導性アレートとを含む光電池であって、少なくとも一方のアレートの可視光透過率が60%以上である光電池。

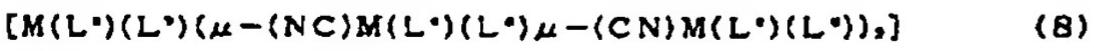
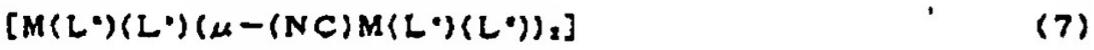
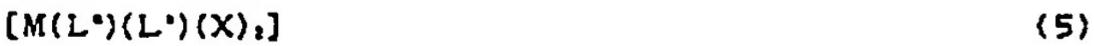
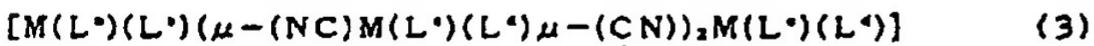
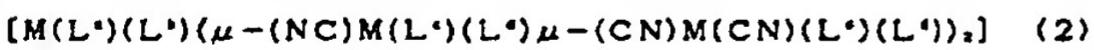
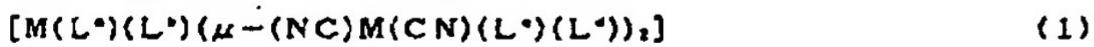
4. 前記結合基が、カルボキシレート基及びシアノ基から選択されている請求項1から3のいずれか一項に記載の光電池。

5. 前記光増感剤が、ルテニウム、オスミウムもしくは鉄錯体、または1つの超分子錯体中の2つもしくは3つの遷移金属の組合せである請求項1から4のいずれか一項に記載の光電池。

6. 前記光増感剤が、配位子が二座もしくは三座または全座ポリピリジル化合物である、未置換のまたは置換された遷移金属錯体である請求項1から5のいずれか一項に記載の光電池。

7. 前記光増感剤がルテニウムまたはオスミウム錯体から選択されている請求項5に記載の光電池。

8. 前記光増感剤が、化合物：



(式中、各Mは独立に、ルテニウム、オスミウムまたは鉄から選択され、μ-(CN)またはμ-(NC)は、シアノ基が2つの金属原子を架橋していることを示しており、

L[•]、L⁺、L⁻及びL⁰の各々は独立に、未置換のまたは1つもしくは2つのCOOH基で置換された2,2'-ビピリジル；C₁₋₁₁アルキル、C₁₋₁₁アルコキシ及びジフェニルから選択される1つまたは2つの基で置換された2,2'-ビピリジル；未置換のまたは1つもしくは2つのカルボキシ基によって置換された2,2'-ビキノリン；未置換の、或いは、1つもしくは2つのカルボキシ基及び/または1つもしくは2つのヒドロキシ基及び/または1つもしくは2つのジオキシム基で置換されたフェナントロリン；パソフェナントロリンジスルホン酸；ジアザ-ヒドロキシカルボキシ-シートリフェニレン；カルボキシピリジン；フェニルピリジン；2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン；(ピリジルアゾ)レゾルシノール；ビス(2-ピリジル)C₁₋₁₁アルカン；テトラC₁₋₁₁アルキルエチレンジアミン；及びジ-C₁₋₁₁アルキルグリオキシムから選択され、

特表平5-504023 (15)

国際調査報告

International Application No. PCT/EP 91/00734

しは、(未置換の、または未置換もしくはCOOHで置換されたフェニル基で置換された)テルヒリジル及びジカルボキシ-ヒリジン(好ましくは2,6-ジカルボキシヒリジン)から選択され、

各Xは独立に、ハロ、H₂O、CN、アミン(第一級または第二級アルキルアミン)及び/またはヒリジンである]から選択されている請求項1から7のいずれか一項に記載の光電池。

9. ガラス支持体上の透明なTiO₂層からなる電極。

10. 請求項8に記載の式(1)から(10)の化合物からなる光増感剤。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Patent Classification (IPC) or its local equivalent Classification and CPC	
Int.Cl.5		H 01 G 9/20	H 01 M 14/00
		G 03 F 7/020	
D. FIELDS SEARCHED			
Molecules Documented Searched			
Classification System		Classification System	
Int.Cl.5	H 01 C G 03 C 1	H 01 M B 03 F 7	C 09 B 57
Documentations Received from Member Countries in the EPO or from Countries not included in the Field Search			
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Character of Document, if not indicated, were abstracts of the relevant passages	Reference to Date No./P	
Y	US.A.4137210 (S.K. DEB et al.) 26 September 1978, see the whole document	1,9	
A	—	2	
Y	Thin Solid Films, volume 145, no. 1, December 1986, Elsevier Sequoia (NL) F.A. Soliman et al., "Extension of the optical absorption range of TiO ₂ thin films by chromium and cadmium doping", pages 61-67, see abstract	1,9	
A	EP.A.0332641 (GEBRUOEN SULZER) 20 September 1989, see the whole document	1-7,9	
X	WO.A.8505119 (STIFTUNG) 23 November 1985, see pages 1-4	10	
—			
III. INFORMATION ON SPECIFIC CLAIMS			
A patent or patent application which:		B patent or patent application after the International filing date or priority date and one or more claims in the application for which it is not possible to determine the principles or theory underlying the invention.	
C other document not published as or after the International filing date		C' document of potentially relevant character which has not been published as or after the International filing date	
D document which may contain details on existing technology or which is not sufficient to determine the claimed invention (specification)		D' document of potentially relevant character which has not been published as or after the International filing date	
E document referring to one or more documents, one, addition or other source		E' document established prior to the International filing date but later than the priority date claimed	
F document established prior to the International filing date but later than the priority date claimed		F' document established after the International filing date or priority date and one or more claims in the application for which it is not possible to determine the principles or theory underlying the invention.	
G document established prior to the International filing date or priority date and one or more claims in the application for which it is not possible to determine the principles or theory underlying the invention.		G' document established prior to the International filing date or priority date and one or more claims in the application for which it is not possible to determine the principles or theory underlying the invention.	
IV. CERTIFICATION			
Date of the earliest Communication of the International Search	Date of mailing of the International Search Report		
20-11-1991	20.12.91		
International Searching Authority	Signature of Designated Officer		
EUROPEAN PATENT OFFICE	<i>[Signature]</i>		

International Application No. PCT/EP 91/00734		Page 8
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
CONTAINED FROM THE SECOND SHEET		
Category	Character of Document, if not indicated, were abstracts of the relevant passages	Reference to Claim No.
X	Patent Abstracts of Japan, volume 7, no. 48 (P-178)[1193] 24 February 1983, & JP, A, 57-193241 (RICOM) 30 November 1982, see abstract	10

International Application No. PCT/EP 91/00734		
FURTHER INFORMATION, CONTINUED FROM THE RECORD SHEET		
V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE		
This International Search Report does not contain any report of certain claims under Article 19(2)(a) for the following reasons:		
1. <input type="checkbox"/> Case number: [REDACTED] Authority, name: [REDACTED] [REDACTED] they relate to subject matter not reported by this		
2. <input type="checkbox"/> Case number: [REDACTED] with the present indications it can be assumed that the unexamined International search can be carried out, respectively. [REDACTED] they relate to areas of the international classification that do not directly		
3. <input type="checkbox"/> Case number: [REDACTED] the second and third sentence of PCT Rule 4(4). [REDACTED] they are dependent claims and are not directly in accordance with		
VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING		
Two International Searching Authorities found that there was a lack of unity of invention in the International Search Report as follows:		
1. Claims 1-9		
2. Claim 10		
<input checked="" type="checkbox"/> All required additional search fees were timely paid by the applicant. The International Search Report covers all inventions claimed in the application.		
<input type="checkbox"/> All required additional search fees were timely paid by the applicant. The International Search Report covers only those aspects of the International application for which they were paid, respectively.		
<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, the International Search Report is restricted to the invention first disclosed in the claims; it is limited by claim 10.		
<input type="checkbox"/> An additional search could be requested without extra specifying an additional fee, the International Searching Authority did not charge any fee in any subsequent fee.		
<input checked="" type="checkbox"/> The additional search fees were duly paid by the applicant.		
<input type="checkbox"/> No extra payment for the payment of additional search fees.		

Form PCT/ISA/070 (Supplemental sheet 070 - PCT/EP 91/00734)

国際調査報

EP 9100734
SA 46627

This search does not cover family members relating to the present document cited in the above-mentioned International Search Report.
 The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file on 12/12/91.
 The European Patent Office is in no way liable for these numbers which are merely given for the purpose of information.

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family numbers	Publication date
US-A- 4117210	26-09-78	None	
EP-A- 0333641	20-09-85	CH-A- 674596 JP-A- 1220380 US-A- 4927721	15-06-90 04-09-89 22-04-90
WO-A- 8505119	21-11-85	EP-A, B 0179823 JP-T- 61502402 US-A- 4684537	07-05-86 23-10-86 04-08-87

For more details about this patent see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

第1頁の続き

優先権主張 ②1990年11月15日②イギリス(GB)②9024831.1
 ②発明者 ナゼールツデイン, モハンマド・カジヤ
 ②発明者 オリーガン, プアイアン

スイス国、ツエー・ハーー1022・シャバンヌ、アブニユ・ドュ・テ
 イール・フェデラル・81
 スイス国、ツエー・ハーー1800・ブレー、シユマン・デ・シトル・
 4